

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(c)

(11)Publication number : 63-079717

(43)Date of publication of application : 09.04.1988

(51)Int.Cl. C01B 33/02

(21)Application number : 61-226550

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP
NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 24.09.1986

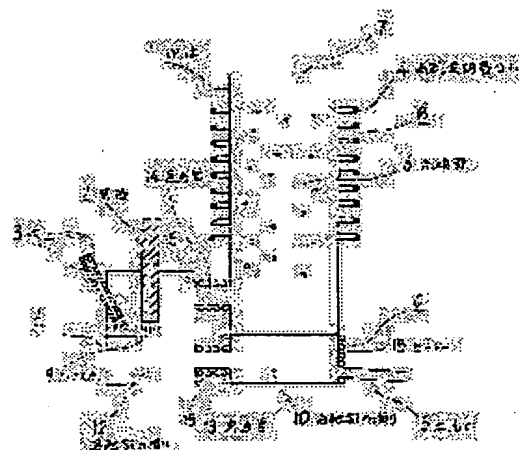
(72)Inventor : SAKAGUCHI YASUHIKO
ARAYA MATAO
UCHINO KAZUHIRO
YOSHIYAGAWA MITSUGI
MIYATA KUNIO
ISHIZAKI MASATO
KAWAHARA TETSUO

(54) METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING METALLIC SILICON

(57)Abstract:

PURPOSE: To economically and effectively obtain a metallic silicon with high purity by allowing a molten metallic silicon to react with a silica blown into said silicon to generate a gaseous SiO, introducing the generated gaseous SiO to a carbon layer, etc., held at high temp. and reducing the SiO.

CONSTITUTION: The gaseous SiO is generated by blowing the powdery, granular or pellet formed silica into a basin 12 cont. the molten metallic silicon and held at 1,600W2,300° C, and allowing the silica to react with the molten metallic silicon. Then, the generated gaseous SiO is introduced into a packed part 6 of a shaft kiln 1 packed with carbon (material contg. carbon) or a mixture of carbon (material contg. carbon) and silicon carbide (or silica) and held at 1,600W2,400° C via a direct leading pipe 14, and is reduced. The formed molten metallic silicon is dropped into a basin part C and is discharged out of the kiln through an outlet gate 5, and then a part of the molten metallic silicon is introduced to an SiO generating part A via a communication pipe 13 and is used for generating SiO.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報(A)

昭63-79717

⑯ Int.Cl.⁴
C 01 B 33/02

識別記号 庁内整理番号
A-7918-4G

⑰ 公開 昭和63年(1988)4月9日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑱ 発明の名称 金属珪素の製造方法およびその装置

⑲ 特 願 昭61-226550

⑳ 出 願 昭61(1986)9月24日

㉑ 発 明 者 阪 口 泰 彦 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
㉒ 発 明 者 荒 谷 復 夫 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
㉓ 発 明 者 内 野 和 博 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
㉔ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
㉕ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地
㉖ 代 理 人 弁理士 松下 義勝 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

金属珪素の製造方法およびその装置

2. 特許請求の範囲

- 1) 1800~2300℃に保持した熔融金属珪素の湯溜り部に粉状、粒状若しくはペレット状の珪石を吹込ノズルより直接に吹込み、珪石を熔融金属珪素と反応させてSiOガスを発生させ、前記SiOガスを1800~2400℃に保持した(a)炭素および/若しくは炭素含有物質、あるいは(b)これらのうち少なくとも一方と、炭化珪素若しくは珪石のうち少なくとも一方との混合物を充填したシャフト炉内に導入還元し、金属珪素を製造することを特徴とする金属珪素の製造方法。
- 2) 炉上部より固体原料の投入が可能で、かつ炉下部に設けられた熔融金属珪素湯溜り部直上に相当するところに外部加熱手段を設けたシャフト炉において、シャフト炉側部に連設して、前記湯溜り部と連通する湯溜り部に珪石を直接吹込む吹込みノズルと加熱手段とを設けたSiO

ガス発生部を設け、前記SiOガス発生部より発生するSiOガスを前記シャフト炉内に導入して金属珪素に還元し、還元された金属珪素はシャフト炉下部の湯溜り部を経て出湯口より出湯するよう構成してなることを特徴とする金属珪素の製造装置。

- 3) 炉上部より固体原料の投入が可能で、かつ炉下部に設けられた熔融金属珪素湯溜り部直上に相当するところに外部加熱手段を設けたシャフト炉において、前記湯溜り部に珪石を直接吹込む吹込ノズルと加熱手段とを設け、珪石と熔融金属珪素との反応によって生成するSiOガスを前記シャフト炉内に導入して金属珪素に還元し、還元された金属珪素はシャフト炉下部の湯溜り部を経て出湯口より出湯するよう構成してなることを特徴とする金属珪素の製造装置。

3. 発明の詳細な説明

<発明の目的>

産業上の利用分野

本発明は金属珪素(以下、単に金属Siとい

う。)の製造方法およびその装置に係り、詳しくは、純度99.999%以上の高純度を要求する太陽電池用金属Siを経済的に効率よく製造する方法およびその装置に係る。

従 来 の 技 術

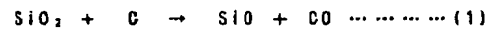
従来、金属Siの製造方法は塊状の珪石を固体炭素、主として、コークス、石炭によりアーク炉を用いて還元する方法が一般的であるが、この方法で得られる金属Siは珪石や炭材中に含まれる鉄、チタン、アルミニウム等の不純物が同時に還元されるため、純度が98~99%である。

しかるに、最近、高純度の金属Siが太陽電池等に利用されるようになり、99.999%以上という高純度が要求されている。一般に、この高純度の金属Siを製造する原料としては、天然の珪石を精製した珪石を使用するため、珪石は粉末状あるいは数mm以下という細かい粒状原料となり、従来方法ではそのまま使用できない。この対策を行なった方法としては、特開昭57-111223号公報に示される方法があるが、この場

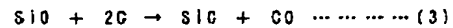
合には、原料珪石を3~12mmに塊成化する工程が必要であり、不純物の混入や経済的な点から不利である。

また、粉末状に精製した珪石をそのまま用いる方法としては、特開昭61-117110号公報で提案されている方法がある。第4図にこの方法での装置図を示す。珪石は吹込みノズル3を通して炉体下部に吹込まれる。炉体下部では、アークにより2000℃以上に加熱され、珪石は電極3や装入物6と反応し、SiOガスを発生する。このSiOガスが炉体上部で炭素等の装入物6と反応し、SiCおよびSiが生成する。これらの反応式は下記のようになる。

炉体下部の反応



炉体上部の反応



炉体上部の反応は、SiOを消費し、COを発生

する反応であるために、熱力学的に $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$ が大きいほうが有利であるが、炉体下部では(1)および(2)の反応が起こるため、 $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$ は1~3の範囲となり、金属Si製造の歩留りがきわめて低く、炉外にでるSiOを回収するためにサイクロン等の回収設備が必要となる。

発明が解決しようとする問題点

本発明はこれら問題点の解決を目的とし、具体的には、従来方法では通気性の悪化等を防ぐために、精製された細粒状の珪石原料の塊成化等の事前処理が必要であり、また、細粒の珪石を直接使用する方法においても、珪石が炉内のCやSiCと反応するためにSiOガス濃度が低く、金属Si製造の歩留りが低いという問題点を解決する手段を提供することを目的とする。

< 発 明 の 構 成 >

問題点を解決するための

手段ならびにその作用

本発明は、1600~2300℃に保持した溶融金属珪系の溜溜り部に粉状、粒状若しくはペレット

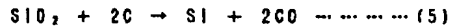
状の珪石を吹込ノズルより直接に吹込み、珪石を溶融金属珪系と反応させてSiOガスを発生させ、前記SiOガスを1600~2400℃に保持した(a)炭素および/若しくは炭素含有物質、あるいは(b)これらのうち少なくとも一方と、炭化珪系若しくは珪石のうち少なくとも一方との混合物を充填したシャフト炉に導入還元し、金属珪系を製造する製造方法およびその装置を特徴とする。

以下、図面を用いて本発明の手段たる構成ならびに作用を説明すると、次の通りである。

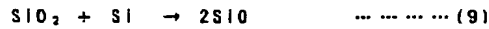
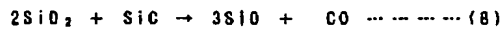
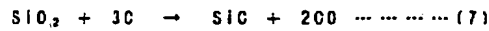
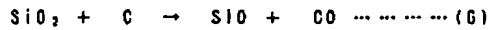
第1図は本発明方法を実施する装置の一例を示す縦断面図であり、第2図(a)および(b)は第1図における溶溜への珪石の吹込方法の一例として下吹き法および上吹き法を示す説明図であり、第3図は本発明方法を実施する装置の他の例を示す縦断面図であり、第4図は従来法を実施する装置の一例を示す縦断面図である。

従来から、電気炉内で金属Siを製造するに際して、總括的には、次の(5)式の反応によって

金属Siが製造されている。



しかし、実際には(5)式の反応は次のような各系反応に分解され、これらの系反応が併行して起こっているものと考えられる。



このような反応が起こっている電気炉において、粉状の珪石を使用すると、塊状の珪石に比較して反応性が良いことから(6)式の反応が起こり、これにより多量のSiOが発生し、その一部が外部に飛散し歩留りの低下を引起す。この問題を解決するために、特開昭61-117110号公報では珪石を炉下部に吹込み、アーク火点で(6)式および(8)式の反応でSiOを発生させる。

至った。

すなわち、金属Siの溶湯に珪石を吹込むと(9)式の反応によってSiOを発生するが、この反応はCOを発生しないために、(12)式のSi生成反応にSiOが50%以上消費されることになり、SiOの利用効率を大巾に向上させることができる。また、その際に、(9)式の反応は1600℃以上の温度範囲で進行するが、SiOの蒸気圧が1気圧以上になると、1850℃以上に保持することが一層好ましく、また、2300℃以上の温度になると、Siの蒸気圧が 10^{-2} 気圧以上となってSiの蒸発ロスが大きくなるので最高温度は2300℃以下にすることが好ましい。

従って、金属Siの溶湯温度は1600～2300℃、更に好ましくは1850～2300℃に保持することが好ましい。発生したSiOは外部より加熱したシャフト炉内で(11)式および(12)式の反応によって金属Siに還元される。この外部加熱は例えば高周波誘導加熱法を使用して、装置外壁および投入物を1600℃以上に加熱することによりSi生

成の反応である(11)式および(12)式を安定して進行させることができるが、一箇平衡時のSiO/CO比が1.0以下になる2000℃以上に加熱するのが良い。しかし、2400℃以上になるとSiCの蒸気圧が 10^{-3} 気圧以上になり、蒸発したSiCがシャフト炉上部の低温部で凝結し、通気性を悪化させる原因となるので2400℃以下にすることが望ましい。

このSiOは炉上部から投入されるC又はSiCと1800℃以上の温度で反応し、(10)式および(12)式に示す反応で金属Si又はSiCを生成する。すなわち、(6)式および(8)式はSiOとCOの生成反応であるのに対して、(10)式および(12)式はSiOを消費し、COを生成する反応となる。本発明者等の詳細な熱力学的検討によれば(6)式および(8)式の反応で生成するSiO/COの比は1.67～2.48であるのに対して、(12)式のSi生成反応での平衡時のSiO/COは0.45～0.95となる。このため、(6)式および(8)式で発生したSiOのうちSi生成に寄与する割合は、20～50%にすぎない。この原因は(6)式および(8)式の反応によって生成するSiOガスが、反応の副生成物であるCOガスによって希釈されるために、その後の(12)式の反応におけるSiOの利用効率が低下することにある。

以上の知見より本発明者等は、炉底に溜っている金属Siの溶湯に珪石を直接吹込むことよりなる全く新しい金属Siの製造方法を発明するに

成の反応である(11)式および(12)式を安定して進行させることができるが、一箇平衡時のSiO/CO比が1.0以下になる2000℃以上に加熱するのが良い。しかし、2400℃以上になるとSiCの蒸気圧が 10^{-3} 気圧以上になり、蒸発したSiCがシャフト炉上部の低温部で凝結し、通気性を悪化させる原因となるので2400℃以下にすることが望ましい。

ここで生成した金属Siは湯溜り10にたまり、出湯口5から金属Siが得られる。

以上のように、本発明方法によって金属Siを製造する際に次の通りの製造装置を用いると、金属Siの回収率を一層高めることができる。

すなわち、第1図は本発明方法を実施する装置の一例の縦断面図であって、本発明装置はSiO発生部A、還元剤の充填部Bおよび金属Siの湯溜り部Cからなる。SiO発生部Aは、珪石を吹込みノズル3から1600～2300℃に保持した金属Siの湯溜り12に吹込み、両者を反応させてSiOを発生させる。珪石の吹込み方法としては第2

図(a)に示すように下吹き法、第2図(b)に示すように上吹き法とがあるが、溶溜への珪石の供給は、特にこのような吹き込み方法に限定するものではない。また、反応を安定に進行させるために溶溜を電極2によるアーク加熱によって1600~2300℃とするが、加熱方法としてはアーク加熱以外にプラズマ、抵抗加熱、高周波誘導コイル等による加熱等が可能である。還元剤充填層Bは、還元剤として炭素および/若しくは炭素含有物質、あるいはこれらのうち少なくとも一方と炭化珪素若しくは珪石を充填した炉体1と、充填層内を1600~2400℃に加熱する高周波誘導コイル4からなっている。SiO発生部Aで発生したSiOガスは連通管14を通過して充填層Bで反応し、SiOおよびSiを生成する。充填層の加熱方法としては、高周波誘導コイル以外に抵抗加熱等が可能である。また、連通管14内や充填層B内ではSiOが凝縮しないように1700℃以上にコントロールする必要がある。このため、連通管にはヒーター15を取付け、温度をコントロール

する。充填層Bで生成した溶融金属Siは炉体内を滴下し、溜溜り部Cに溜る。溜溜り部Cは溶融金属Siの溜り10と出湯口5および反応部Aとの連通管13からなる。溜り10に溜った溶融金属Siは出湯口5を通過して炉外に排出されるのと同時に連通管13を通過してSiO発生部Aへ行き、SiO発生反応のために消費される。

第3図は本発明方法を実施する装置の他の例を示し、SiO発生部Aと溜溜り部Cとを共用している例を示す。

すなわち、シャフト炉下部に設けられた溜溜り部10を電極2によるアーク加熱により1600~2300℃に保持し、これに吹込ノズル3により粉末珪石を直接吹込んでSiOを発生させる。発生したSiOは1600~2400℃に加熱された還元剤充填層B内で金属Siに還元され、下部の溜溜り部10に溜り、出湯口5より排出される。

吹込ノズル3から吹込む珪石は、粉状、粒状およびペレット状のものを使用する。従って、高純度に精製した珪石を焼成化の工程なしで、

粉状若しくは粒状で使用することができる。また、還元剤としては、炭素および/若しくは炭素含有物、あるいはこれらのうち少なくとも一方と、炭化珪素若しくは珪石のうち少なくとも一方との混合物とが用いられる。これらの還元剤は高純度に精製されている場合には、一般に粉状となっているので砂型、フェノール樹脂、澱粉等の結合剤で焼成化したものを用いると炉内の通気性を十分に確保することができる。

実施例

以下、実施例によって更に説明する。

第1図に示す本発明装置を用いた場合と第4図に示す従来法の小型アーク炉(100KV)を使用した場合との操業結果の比較を第1表に示す。

第1表の対比から明らかなように、本発明方法の金属Siの歩留りは、従来法のSiOを回収する場合と同等であり、更に、電力原単位を16KV/k_g-Siに減少させることができ、本発明方法が有利であることが分る。

第 1 表

	本発明 方法	従 来 法	
		(ダスト回収あり)	(ダスト回収なし)
SiO ₂ 吹込量 (kg/時)	7	7	7
金属Siの歩 留り (%)	99	99	90
電力原単位 (KV/k _g -Si)	16	20	25

< 発 明 の 効 果 >

以上詳しく説明したように、本発明は、1000~2300℃に保持した溶融Siに粉状または粒状の珪石を吹込んでSiOガスを発生させ、前記SiOガスを1600~2400℃で炭素および/若しくは炭素含有物質、あるいは、これらのうち少なくとも一方と炭化珪素若しくは珪石のうち少なくとも一方との混合物を充填した充填層で還元した、金属Siを製造する方法およびその装置である。

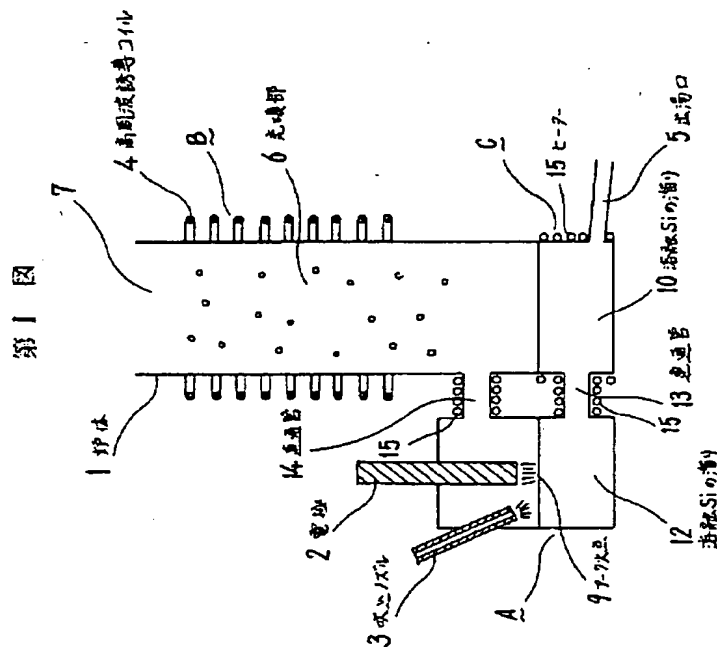
従って、国産の低品位珪石を精製して純度を

向上させた粉状の珪石を高純度の金属Si製造原料として利用でき、付帯設備等も必要としないために、太陽電池用の金属Siを安価かつ大量に効率よく製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施する装置の一例を示す縦断面図、第2図(a)および(b)は第1図における溶溜への珪石の吹込方法の一例として下吹き法および上吹き法を示す説明図、第3図は本発明方法を実施する装置の他の例を示す縦断面図、第4図は従来法を実施する装置の一例を示す縦断面図である。

- 符号1……炉体 2……電極
3……吹込ノズル 4……高周波誘導コイル
5……出口 6……炭素等の充填部
7……炉頂部から投入される炭素等
9……アーク火点 10……溶融Siの溜り
12……溶融Siの溜り 13……連通管



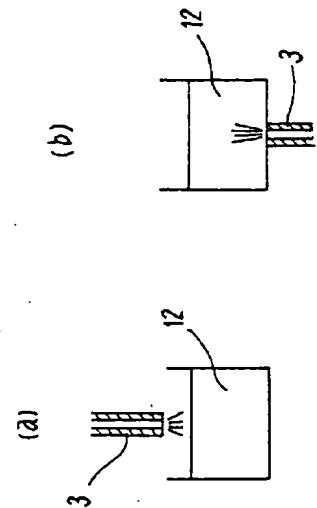
第1図

- 14……連通管 15……ヒーター
A……SiO発生反応部 B……還元剤充填部
C……金属Si溶溜り部

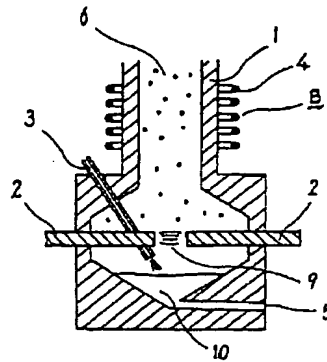
特許出願人 川崎製鉄株式会社
日本板硝子株式会社

代理人 弁理士 松下 義勝
弁理士 副島 文雄

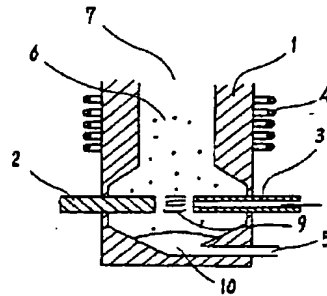
第2図



第 3 図



第 4 図



第 1 頁の続き

⑫発 明 者	吉 谷 川	貢	大阪府大阪市東区道修町 4 丁目 8 番地	日本板硝子株式会 社内
⑬発 明 者	宮 田	邦 夫	大阪府大阪市東区道修町 4 丁目 8 番地	日本板硝子株式会 社内
⑭発 明 者	石 崎	正 人	大阪府大阪市東区道修町 4 丁目 8 番地	日本板硝子株式会 社内
⑮発 明 者	河 原	哲 郎	大阪府大阪市東区道修町 4 丁目 8 番地	日本板硝子株式会 社内